



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08J 3/12, C09D 5/03, C08F 214/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/48952</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月30日(30.09.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01324</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月17日(17.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/72670 1998年3月20日(20.03.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 小野光史(ONO, Mitsufumi)(JP/JP) 〒210-0924 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP) 高倉輝夫(TAKAKURA, Teruo)(JP/JP) 〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POWDER OF ETHYLENE/ TETRA FLUORO ETHYLENE COPOLYMER AND METHOD OF DEPOSITING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体粉末及びその成形方法</p> <p>(57) Abstract A method which comprises adhering to a substrate surface an ETFE powder having a viscosity ψ of 1×10^4 Pa.sec or lower, a retarded elasticity ϵ of 5×10^{-4} Pa⁻¹ or lower, an average particle diameter of 5 to 1,000 μ, and an apparent specific gravity of 0.5 g/cc or higher, heating the adherent powder to melt it, and cooling the melt to solidify it to thereby form a coating film.</p>		

(57)要約

粘性項 ψ が $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下、遅延弾性項 ε が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、平均粒径が $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、見かけ比重が 0.5 g/cc 以上であるETFE粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させ、塗膜を形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	CE	グルジア	LA	ラオス	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

1

明細書

エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末及びその成形方法

技術分野

本発明はエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体（以下、E T F Eともいう）粉末の成形方法に関し、詳しくは表面平滑性に優れた塗膜が得られるE T F E粉末の成形方法とそのためのE T F E粉末に関する。

背景技術

E T F Eは耐熱性、耐薬品性に優れることから、耐食ライニングや耐食容器等に好適な材料として広く使用されている。耐食ライニングの加工法として、E T F Eを粉末化して静電粉体塗装、流動浸漬塗装、回転成形等の公知の方法に供し、種々の基体に被覆成形させる方法がある。また、耐食容器の加工法として、E T F Eを粉末化して金型に供し、回転成形等の成形法により任意の形状のボトル成形品を得る方法がある。

しかし、粉末の成形方法においては樹脂の溶融、固化の際に外的なせん断応力が加わらないために、塗膜表面の平滑性を高めることが困難である場合がある。

発明の開示

本発明は、得られる塗膜の表面平滑性が著しく改善される新規なE T F E粉末の成形方法の提供を目的とする。

本発明は、エチレン、テトラフルオロエチレン及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーのE T F Eであって、式（１）で表される粘弾性特性を有し、式（１）における粘性項 ψ が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下であり、かつ式（１）における ϵ_i の和として式（２）で表される遅延弾性項 ϵ が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である前記共重合体からなり、平均粒径が $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、見かけ比重が 0.5 g/cc 以上であるE T F E粉末を提供する。

6

$$J(t) = t/\psi + \sum_{i=1} [\epsilon_i (1 - \exp(-t/\tau_i))] \quad (1)$$

$$i = 1$$

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^6 \varepsilon_i \quad (2)$$

ただし、式(1)及び式(2)中、 $J(t)$ は一定応力下における単位応力当たりの歪み量、 ψ は粘性項、 t は時間、 ε は遅延弾性項、 i は1~6の整数、 τ_i は定数($\tau_1 = 0.135 \text{ sec}$ 、 $\tau_2 = 0.368 \text{ sec}$ 、 $\tau_3 = 1.000 \text{ sec}$ 、 $\tau_4 = 2.718 \text{ sec}$ 、 $\tau_5 = 7.389 \text{ sec}$ 、 $\tau_6 = 20.086 \text{ sec}$)である。

また、上記のETFE粉末を基体表面に付着、加熱熔融、冷却固化させて、塗膜を形成させることを特徴とするETFE粉末の成形方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に使用するETFEは、テトラフルオロエチレン(以下、TFEという)とエチレン及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーを共重合して得られるものであり、TFEに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位の含有モル比が90/10~50/50であることが望ましい。TFEに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位の含有モル比が50/50より低いと分解温度が低下して成形性が損なわれる傾向がある。一方、この含有モル比が90/10より高いとETFE中に副生したポリテトラフルオロエチレンが存在し、成形した塗膜はフィッシュアイを形成しやすく、また、本発明の意図する高い表面平滑性を損ないやすい。

本発明で用いられる含フッ素ビニルモノマーは、TFE及びエチレンと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーであり、以下のものなどが例示される。含フッ素ビニルモノマーを、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

$\text{CF}_2 = \text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ などのポリ(又はモノ)フルオロエチレン類。

$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_3$ などのポリ(又はモノ)フルオロプロピレン類。

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ などの(ポリ(又

はモノ)フルオロアルキル)エチレン類。

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ などのポリ(又はモノ)フルオロアルキル基の炭素数が2~10のポリ(又はモノ)フルオロアルキルフルオロエチレン類。

$\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFXO})_m\text{Rf}$ (式中Rfは炭素数1~6のパーフルオロアルキル基、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、mは0~5の整数を示す。)などのパーフルオロビニルエーテル類。

$\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ や $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ などのカルボン酸基やスルホン酸基などを有するビニルエーテル類。

含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の含有割合は、TFEに基づく重合単位及びエチレンに基づく重合単位の合計量100モルに対し、通常1~10モルであり、好ましくは2~7モルである。

本発明におけるETF Eは、前記式(1)及び前記式(2)で定義される粘性項 ψ が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下、遅延弾性項 ε が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが重要である。

上記式は、重合体を融点以上に加熱した熔融状態で微小な応力をかけたときの歪みと時間の関係を示すものである。熔融液がニュートン流体の場合には時間とともに直線的に歪みが増大する。すなわち、式(2)中の $\varepsilon = 0$ の流体と考えられる。これに対し、ETF Eは直鎖状分子の集合体であり、熔融液は分子が絡み合うことにより理想的なニュートン流体挙動をとらず、微小な応力に対して粘性的な挙動と弾性的な挙動を同時に示し、歪み-時間曲線は非直線的となる。すなわち、式(2)中の $\varepsilon > 0$ の流体と考えられる。かかるETF Eを熔融し、静的な状態で放置した場合に、熔融液自身の自重と分子相互の自由な移動により熔融液表面が平滑な面になる一方で、直鎖状分子が絡み合うために弾性的な挙動を示し、表面が完全に平滑になることを妨げる。

本発明におけるETF Eは、粘性項 ψ が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下であり、好ましくは $500 \sim 7000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ である。粘性項 ψ を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot$

sec以下にすることにより、分子相互の自由な移動を促すことができる。粘性項 ψ が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ より大きいと、分子の自由な運動が抑制され、平滑な面を得るためには大きな応力と時間を要し、平滑な面を得ることが困難となる。

また、本発明に使用するETFEは、遅延弾性項 ϵ が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であり、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ である。遅延弾性項 ϵ を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下にすることにより弾性的な抵抗を小さくできる。遅延弾性項 ϵ が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ より大きいと分子相互のからみ効果が大きく、より弾性的な挙動を示し、平滑な面を得ることが困難となる。

粘性項 ψ が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下のETFEは、分子量を制御することにより得られる。分子量が大きすぎるとETFE分子相互のすべりが抑制されるため、粘度が大きくなり、粘性項 ψ の値を満足しない。ETFEの分子量の制御は、具体的には、重合における温度、圧力、連鎖移動剤の添加などにより達成される。なお、ETFEの分子量の指標としてメルトインデックス(MI)が用いられている。

また、遅延弾性項 ϵ が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下のETFEは、ETFE中の含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の含有割合が、TFEに基づく重合単位及びエチレンに基づく重合単位の合計量100モルに対して、通常1～10モルの範囲とすることにより得られる。

また、遅延弾性項 ϵ が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下のETFEは、含フッ素ビニルモノマーを重合初期に一括して仕込んで重合することにより得られる。この理由は明らかでないが、側鎖を有する含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の数が多いほど、また、ETFE中におけるその分布が均一であるほど、ETFE分子同士のからみ効果が増大するため、遅延弾性項 ϵ が大きくなると推測される。

したがって、含フッ素ビニルモノマーを重合初期に一括して仕込んで重合することにより、重合初期に生成するETFE中の含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の割合が大きく、重合終期に近づくほど、含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の割合の小さいETFEが生成するものと考えられる。このように

5

含フッ素ビニルモノマーの重合単位の分布を不均一にすることにより、好適な遅延弾性項 ε を有するETFEが得られる。

本発明のETFE粉末は、平均粒径が $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 700 \mu\text{m}$ であり、見かけ比重が 0.5 g/cc 以上、好ましくは $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cc}$ の粉末である。

平均粒径が $5 \mu\text{m}$ より小さいと、粉末粒子は静電気の作用により、空気を内包した凝集物を形成しやすくなる。これを熔融、固化すると空気を巻き込んだ塗膜になり、外観ならびに本発明の目的である表面平滑性を損なう。平均粒径が $1000 \mu\text{m}$ より大きいと、熔融、固化したときにブツの原因となりうるため、本発明の目的である表面平滑性を損なう。また、見かけ比重が 0.5 g/cc より小さいと、粉末粒子に内在する空気が多いために、熔融、固化すると空気を巻き込んだ塗膜になり、外観ならびに本発明の目的である表面平滑性を損なう。

ETFEの粉末化方法としては、公知の種々の粉末化方法を採用できる。例えば、ETFEをピンミル、インペラーミル等の機械式粉碎機に供して衝撃、せん断力等の作用により粉末化する方法、ETFEを溶媒に分散させた液を融点以上の雰囲気中に噴霧して粉末化する方法、ETFEをヘンシェルミキサ、ハイスピードミキサ、メカノフュージョン等の造粒機に供して造粒することにより粉末化する方法等が挙げられる。

本発明のETFE粉末は、低いせん断応力下における熔融流れ性が高い特徴を有し、粉末成形のような静的な条件で熔融固化したときでもきわめて高い表面平滑性を実現する。

本発明のETFE粉末の成形方法においては、ETFE粉末を基体表面に付着、加熱熔融、冷却固化させて、塗膜を形成させる。

ETFE粉末を基体表面に付着させる具体的な方法としては、静電粉体塗装機により粉末を静電的な作用により基体表面に付着させる方法、流動浸漬槽に粉末を供して、加熱した基体表面に粉末を熔融付着させる方法、中空の基体に粉末を投入し、これを回転成形機に供して回転させることにより基体表面に粉末を付着させる方法などが例示される。

基体表面へ付着されたE T F E粉末の加熱溶融は、公知の種々の加熱手段により行いうる。例えば、電気炉の中での加熱、ガスバーナ炉の中での加熱、直火での加熱、連続式の電気炉などが挙げられる。加熱溶融温度は、E T F E粉末が溶融する温度であればよく、通常250～350℃で行われる。

また、加熱溶融されたE T F E粉末は、冷却固化されるが、冷却固化は加熱溶融されたE T F E粉末が固化する温度であればよく、通常は融点以下、具体的には室温～200℃程度で行われる。

E T F E粉末により形成された塗膜の膜厚は、通常30 μm 以上であればよく、好ましくは50～5000 μm である。

本発明により形成される塗膜は、単一層でもよく、多層でもよい。

塗膜を多層にする方法は、例えば、基体表面に、あらかじめ本発明に使用するE T F E粉末により形成された塗膜層又は他のE T F Eにより形成された層の1層以上、又は、両者の層の各々1種以上の複合多層を被覆しておき、その上に本発明のE T F E粉末を付着、加熱溶融、冷却固化させて、塗膜を形成させる方法が挙げられる。本発明のE T F E粉末は他のE T F Eとも溶融状態で良好な相溶性を有しており、剥れにくい多層塗膜を形成できる。

他のE T F E層は、他のE T F Eの粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させて、形成した塗膜であってもよく、他のE T F Eを含む塗料により基体表面に形成した塗膜であってもよく、さらに他のE T F Eのシートやフィルム等の成形物を基体表面に積層したものであってもよい。

他のE T F Eは、本発明で用いるE T F E以外のE T F Eであり、具体的には、エチレンとT F Eとの共重合体、エチレンとT F E及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーとの共重合体であって、式(1)における粘性項 ψ が $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ を超えるもの、式(2)の遅延弾性項 ϵ が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ を超えるもの、平均粒径が5 μm 未満又は1000 μm 超のもの、又は、見かけ比重が0.5 g/cc未満のもの等が挙げられる。共重合可能な含フッ素ビニルモノマーは、前記したものと同様なものが挙げられる。

本発明により形成される塗膜は、表面粗さ R_a で測定される表面平滑度を0.

1 μm 以下にすることができる。

本発明に使用できる基体は、特に制限なく、例えば、金属、コンクリート、セラミックなどの無機材料、耐熱性プラスチックなどの有機材料などの種々の材質のものが挙げられる。

以下に、実施例（例1～4）及び比較例（例5、6）を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。なお、以下の例中において、ETFE、その粉末及び塗膜の物性、特性は次の方法によって測定した。

（1）溶融粘弾性：回転式レオメータ（BOHLIN社製、CSレオメータ）を用い、プレート径25mm、プレート間隙1mm、温度300℃、荷重500Paにて歪みを測定し、式（1）のカーブフィッティングにより粘性項 η 及び遅延弾性項 ε を求めた。

（2）メルトインデックス（MI）：メルトインデクサ（宝工業社製）を用い、ASTM D3159に従い、297℃、5kg荷重にて測定した。

（3）平均粒径：レーザー回折式の粒度分布測定器（シンパテック社製、HELLOS&RODOS）により、乾式法にて測定した。

（4）見かけ比重：JIS K 6891に従い測定した。

（5）膜厚：磁性体の基体は電磁式膜厚計を用い、非磁性体の基体は渦電流式膜厚計を用いて測定した。

（6）表面粗さ：接触式表面粗さ計にて測定した。

[例1]

内容積10リットルのステンレス製オートクレーブを真空にし、水3360g、 $\text{C}_6\text{F}_{10}\text{H}$ の5056g、連鎖移動剤 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ （以下、 HCFC225cb とする。）543g、（パーフルオロブチル）エチレン（以下、PFBEという）80g、TFE743g、エチレン26gを仕込み、400rpmで攪拌し、65℃に昇温した。重合開始剤（*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート）の50重量% HCFC225cb 溶液）を50cc添加して重合を開始させた。圧力を14.1kg/cm²Gに一定となるようにTFE/エチレンの混合ガス（60/40（モル比））を添加した。8時間後に冷却、未反応

モノマーをパージ、溶媒を蒸発させて、白色ETFE817gを得た。

該ETFEは、MIが21.9、粘性項 ψ が4285 Pa \cdot sec、遅延弾性項 ϵ が 8.38×10^{-5} Pa $^{-1}$ であった。また、NMRにて分析した結果、該ETFEのTFEに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位/PFBEに基づく重合単位は、68/32/3.3（モル比）であった。

さらに、該ETFEをインパクトミルLS-1（ダルトン社製）にて粉碎し、平均粒径35 μ m、見かけ比重0.61 g/ccの粉末を得た。

このETFE粉末を静電塗装機（小野田製GX3300S）に供し、150 \times 150 \times 2mmtのアルミニウム板に塗装し、電気炉にて280 $^{\circ}$ Cで20分間加熱し、溶融させた。その後、室温に冷却し固化させた。得られた塗膜の膜厚は、約63 μ mであった。また、塗膜の表面粗さR_aは0.054 μ mであった。

[例2]

例1において、初期仕込みのHCFC225cbを435gとした以外は同様の操作を繰り返し、白色ETFE920gを得た。該ETFEは、MIが13.7、粘性項 ψ が6464 Pa \cdot sec、遅延弾性項 ϵ が 9.82×10^{-5} Pa $^{-1}$ であった。また、NMRにて分析した結果、該ETFEのTFEに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位/PFBEに基づく重合単位は71/29/2.8（モル比）であった。

さらに、該ETFEをインパクトミルLS-1（ダルトン社製）にて粉碎し、平均粒径168 μ m、見かけ比重0.73 g/ccの粉末を得た。

この粉末を供した流動浸漬槽（サメス社製）に、あらかじめ350 $^{\circ}$ Cに加熱した50 \times 100 \times 3mmtの鋼材SS400の平板を浸漬した後、その平板をさらに電気炉にて300 $^{\circ}$ Cで20分間加熱した。塗膜の膜厚は約513 μ mであった。塗膜の表面粗さR_aは0.084 μ mであった。

[例3]

例1において、初期仕込みのHCFC225cbを712gとした以外は同様の操作を繰り返し、7時間で白色ETFE820gを得た。該ETFEは、MIが34.5、粘性項 ψ が2797 Pa \cdot sec、遅延弾性項 ϵ が 5.35×10

$^{-5} \text{Pa}^{-1}$ であった。また、NMRにて分析した結果、該ETFEのTFEに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／PFBEに基づく重合単位は64／36／3.8（モル比）であった。

さらに、該ETFEをパワーミルP-3型（ダルトン社製）にて粉碎し、平均粒径 $543 \mu\text{m}$ 、見かけ比重 0.81g/cc の粉末を得た。

この粉末を50A、長さ100mmのフランジ付き炭素鋼管のSGP配管に投入し、両フランジを専用カバーで密閉した。これを回転成形機に設置し、2軸で回転させながら 300°C で1.5時間加熱し、熔融させた。次いで、室温に冷却し固化させた後、成形機より配管を取り外した。配管内面には該ETFEがライニングされ、塗膜の厚さは約2.1mmであった。塗膜の表面粗さ R_a は $0.067 \mu\text{m}$ であった。

【例4】

例3で得られたETFE粉末を、あらかじめ表面がETFE（アフロンCOP・ZL522、旭硝子製）でライニングされ、塗膜の厚さは約2.1mm、塗膜の表面粗さ R_a は $0.764 \mu\text{m}$ である50A、長さ100mmのフランジ付き炭素鋼管のSGP配管に投入し、両フランジを専用カバーで密閉した。これを回転成形機に設置し、2軸で回転させながら 300°C で1.5時間加熱し、熔融させた。次いで、室温に冷却し固化させた後、成形機より配管を取り外した。配管内面には該ETFEがライニングされ、塗膜の厚さは約3.8mmであった。塗膜の表面粗さ R_a は $0.035 \mu\text{m}$ であった。

【例5】

例1において、PFBEを初期に一括して仕込まず、PFBEの初期仕込みを53gとし、その後TFE／エチレン／PFBEの混合ガス（60／40／3（モル比））を添加した以外は同様の操作を繰り返し、白色ETFE796gを得た。該ETFEは、MIが19.8、粘性項 ψ が $6851 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 、遅延弾性項 ε が $6.32 \times 10^{-4} \text{Pa}^{-1}$ であった。また、NMRにて分析した結果、該ETFEのTFEに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／PFBEに基づく重合単位は64／36／3.9（モル比）であった。

さらに、該 E T F E をインパクトミル L S - 1 (ダルトン社製) にて粉碎し、平均粒径 $28 \mu\text{m}$ 、見かけ比重 0.57 g/cc の粉末を得た。

この粉末を静電塗装機 (小野田製 G X 3 3 0 0 S) に供し、 $150 \times 150 \times 2 \text{ mm}$ のアルミ板に塗装し、電気炉にて 280°C で 20 分間加熱し、熔融させた。次いで、室温に冷却し固化させた。塗膜の膜厚は約 $51 \mu\text{m}$ であった。表面粗さ R_a は $0.194 \mu\text{m}$ であった。

[例 6]

例 1 において、初期仕込みの H C F C 2 2 5 c b を 200 g とした以外は同様の操作を繰り返し、8 時間で白色 E T F E 820 g を得た。該 E T F E は、M I が 6.74、粘性項 ψ が $11096 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 、遅延弾性項 ϵ が $1.41 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ であった。また、NMR にて分析した結果、該 E T F E の T F E に基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位/P F B E に基づく重合単位は $67/33/2.5$ (モル比) であった。

さらに、該 E T F E をパワーミル P - 3 型 (ダルトン社製) にて粉碎し、平均粒径 $643 \mu\text{m}$ 、見かけ比重 0.82 g/cc の粉末を得た。

この粉末を 50 A 、長さ 100 mm のフランジ付き S G P 配管に投入し、両フランジを専用カバーで密閉した。これを回転成形機に設置し、2 軸で回転させながら 300°C で 1.5 時間加熱し、熔融させた。次いで、室温に冷却し固化させた後、成形機より配管を取り外した。配管内面には該 E T F E がライニングされ、塗膜の厚さは約 2.6 mm であった。表面粗さ R_a は $0.678 \mu\text{m}$ であった。

本発明の E T F E 粉末の成形方法によれば、得られる塗膜の表面平滑性を大きく改善できる。

産業上の利用可能性

本発明の E T F E 粉末は、低いせん断応力下において熔融流れ性が高く、粉体成形により表面が平滑な塗膜が得られる。金属、コンクリートなどの無機材料、耐熱樹脂などの有機材料の耐食ライニング材や耐食容器材として広く使用できる。

請求の範囲

1. エチレン、テトラフルオロエチレン及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーのエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体であって、式(1)で表される粘弾性特性を有し、式(1)における粘性項 ψ が $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ式(1)における ε_i の和として式(2)で表される遅延弾性項 ε が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である前記共重合体からなり、平均粒径が $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、見かけ比重が 0.5 g/cc 以上であるエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

6

$$J(t) = t/\psi + \sum_{i=1}^6 [\varepsilon_i (1 - \exp(-t/\tau_i))] \quad (1)$$

6

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^6 \varepsilon_i \quad (2)$$

ただし、式(1)及び式(2)中、 $J(t)$ は一定応力下における単位応力当たりの歪み量、 ψ は粘性項、 t は時間、 ε は遅延弾性項、 i は $1 \sim 6$ の整数、 τ_i は定数($\tau_1 = 0.135 \text{ sec}$ 、 $\tau_2 = 0.368 \text{ sec}$ 、 $\tau_3 = 1.000 \text{ sec}$ 、 $\tau_4 = 2.718 \text{ sec}$ 、 $\tau_5 = 7.389 \text{ sec}$ 、 $\tau_6 = 20.086 \text{ sec}$)である。

2. 請求項1記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させて、塗膜を形成させることを特徴とするエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末の成形方法。

3. 基体表面が、あらかじめエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体層で被覆されている請求項2記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末の成形方法。

4. エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末が、エチレン、テトラフルオロエチレン及び(ポリフルオロアルキル)エチレンを共重合して得られる共

重合体からなる請求項 1、2 または 3 に記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

5. 式 (1) における粘性項 ψ が $500 \sim 7000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であり、かつ式 (1) における ϵ_i の和として式 (2) で表される遅延弾性項 ϵ が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ である前記共重合体からなる請求項 1～4 のいずれかに記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

6. 平均粒径が $10 \sim 700 \mu\text{m}$ 、見かけ比重が $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cc}$ である請求項 1～4 のいずれかに記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08J3/12, C09D5/03, C08F214/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08J3/12-3/16, C09D5/03, C08F214/18-214/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 49-112977, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 October, 1974 (28. 10. 74), Claims ; page 3, upper left column, lines 3 to 14 (Family: none)	1-6
X	JP, 1-139657, A (Daikin Industries, Ltd.), 1 June, 1989 (01. 06. 89), Claims ; page 2, upper right column, line 16 to lower right column, line 5 & EP, 318027, B & DE, 3850556, T2 & US, 5422145, A	1-6
X	JP, 50-156542, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 December, 1975 (17. 12. 75), Claims ; page 3, upper right column, lines 2 to 10 (Family: none)	1, 4-6
A	JP, 51-116849, A (Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 14 October, 1976 (14. 10. 76), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 1999 (13. 04. 99)Date of mailing of the international search report
27 April, 1999 (27. 04. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 51-127137, A (Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 5 November, 1976 (05. 11. 76), Claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁶ C08J3/12, C09D5/03, C08F214/26		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁶ C08J3/12-3/16, C09D5/03, C08F214/18-214/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 49-112977, A (旭硝子株式会社) 28. 10月. 1974 (28. 10. 74) 特許請求の範囲及び第3頁左上欄第3-14行 (ファミリーなし)	1-6
X	JP, 1-139657, A (ダイキン工業株式会社) 01. 6 月. 1989 (01. 06. 89) 特許請求の範囲及び第2頁右上欄第16行-右下欄第5行&EP, 318027, B&DE, 3850556, T2&US, 5422 145, A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	13. 04. 99	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 印 4 J 9543 電話番号 03-3581-1101 内線 6833

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 50-156542, A (旭硝子株式会社) 17. 12月. 1975 (17. 12. 75) 特許請求の範囲及び第3頁右上欄第2-10行 (ファミリーなし)	1, 4-6
A	J P, 51-116849, A (三井フロロケミカル株式会社) 1 4. 10月. 1976 (14. 10. 76) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 51-127137, A (三井フロロケミカル株式会社) 0 5. 11月. 1976 (05. 11. 76) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6